



52

Deutsche Kl.: 23 c, 2

10

11

21

22

43

**Offenlegungsschrift 1 920 850**

Aktenzeichen: P 19 20 850.5

Anmeldetag: 24. April 1969

Offenlegungstag: 20. November 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 26. April 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 724602

54

Bezeichnung: Detergent-Zusammensetzung zum Waschen von Textilien

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Borg-Warner Corp., Chicago, Ill. (V. St. A.)

Vertreter: Negendank, Dr.-Ing. Hermann; Hauck, Dipl.-Ing. Hans;  
Schmitz, Dipl.-Phys. Waldemar; Patentanwälte,  
2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Arthur, Ralph P., Parksburg;  
Belden, M. Joanne, Washington; W. Va. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 920 850

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT: HAMBURG 36 · NEUER WALL 11

TEL. 36 74 28 UND 36 41 15

TELEGR. NEGEPATENT HAMBURG

MÜNCHEN 15 · MOZARTSTR. 23

TEL. 5880586

TELEGR. NEGEPATENT MÜNCHEN

BORG-WARNER CORPORATION  
200 South Michigan Avenue  
CHICAGO, Illinois 60604 (USA)

HAMBURG, den 22. April 1969

Detergent-Zusammensetzung zum Waschen von  
Textilien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Detergent-Zusammensetzung zum Reinigen waschbarer Textilien, welche das Wiederausfallen des Schmutzes auf das Textilgut verhindert, sowie ein Verfahren zur Verhütung des Wiederausfallens von Schmutz während des Waschens von Textilien mit dieser Zusammensetzung.

Es ist bekannt, daß Detergent-Zusammensetzungen den Schmutz von waschbaren Textilien entfernen. Den Detergent-Zusammensetzungen ist aber üblicherweise ein Mittel zugesetzt - ein Antiredepositionsmittel - zum Verhüten des Wiederausfallens von bereits abgelöstem und in dem Waschwasser suspendierten Schmutz, bevor das Textil aus dem Waschwasser herausgenommen wird.

Das vielleicht bekannteste Mittel dieser Art ist Natrium-Carboxymethylzellulose, das als ein, das Schmutztrage-

909847/1016

vermögen erhöhendes Mittel, ein Antiredepositionsmittel, in pulverförmigen Waschmitteln seit vielen Jahren eingesetzt wird. Zum Prüfen der Wirksamkeit eines solchen Antiredepositionsmittels ist ein Test ausgearbeitet worden, der die Eigenschaften eines Waschmittelsystems in bezug auf Weibbleiben des Textilgutes angibt; bei diesem Test wird das Ansteigen oder Abfallen der wahrnehmbaren Reflektion gemessen, wenn ein Textilgut gewaschen wird. Um eine Kontrolle bei diesem Prüfverfahren zu erhalten, ist es notwendig, daß dasselbe Netzmittel und derselbe Stoff genommen und dieselben Waschbedingungen eingehalten werden mit der einzigen Ausnahme, daß das Antiredepositionsmittel zugesetzt wird. Zahlreiche Mittel zur Erhöhung des Schmutztragevermögens sind zur Verwendung in synthetischen Waschmitteln oder Detergentien bewertet worden, wie Carobxymethylzellulose, nicht-ionische wasserlösliche Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyroliden und dergleichen. Es ist jedoch kein Mittel gefunden worden, das für flüssige Detergentien geeignet ist; die Wirksamkeit und die Wirtschaftlichkeit waren ungenügend, um damit auf dem Waschmittelsektor konkurrieren zu können. Carobxymethylzellulose hat sich für pulverförmige Detergentien am besten bewährt wegen seiner Wirksamkeit, seiner leichten Verfügbarkeit und seiner Wirtschaftlichkeit. Doch hat die Verwendung von Carboxymethylzellulose, selbst in Waschmittelpulvern, ernste Nachteile, wie seine

Neigung, einen flockenartigen Niederschlag im Waschwasser zu bilden; außerdem ist es schwierig, Carboxymethylzellulose ohne ein Befeuchtungsmittel, wie ein Glycol, zu lösen. Für flüssige Detergentien ist Carboxymethylzellulose wegen seiner Neigung zur Phasentrennung ungeeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine flüssige Detergent-Zusammensetzung zum Waschen von Textilien, die ein Antiredositionsmittel enthält, sowie ein Verfahren zur Verhütung des Wiederausfallens von Schmutz während des Waschens von Textilien mit einem Detergent zu schaffen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Detergent-Zusammensetzung zum Reinigen waschbarer Textilien, die gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an etwa 95 bis 99,75 % eines Detergents und etwa 0,25 bis 0,5 % eines Salzes eines Copolymerisats von Maleinsäureanhydrid und einem Dien mit konjugierter Doppelbindung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß einem Detergent etwa 0,25 bis etwa 5 % eines Salzes eines Copolymerisats von Maleinsäureanhydrid und einem Dien mit konjugierter Doppelbindung zugesetzt wird, und daß mit dem Copolymerisat-Salz versetzte Detergent bei einem Waschzyklus während der Reinigung des Textilgutes zugegeben wird.

Die bevorzugten konjugierten Diene, die mit Maleinsäureanhydrid copolymerisiert werden können, sind Butadien und Isopren. Andere konjugierte Di-olefine, die verwendet werden können, sind 2-Chlor-1,3-Butadien, 2,3-Dichlorbutadien, 2,3-Dimethylbutadien, Piperylen, 2,4-Hexadien, 2-Methyl-1,3-Pentadien, 2-Äthyl-1,3-Butadien, 2-Propyl-1,3-Butadien, 2-Phenyl-1,3-Butadien, 3-Methyl-1,3-Pentadien, 2-Äthyl-1,3-Pentadien, 2-Methyl-1,3-Hexadien, 1-Methoxy-1,3-Butadien usw.

Die Copolymerisation kann ausgeführt werden, indem Maleinsäureanhydrid in ein organisches Lösungsmittel eingebracht wird, in welchem das bzw. die konjugierten Diene löslich sind, und das gegenüber Maleinsäureanhydrid inert ist, d.h. irgendein Lösungsmittel, das keine aktiven Wasserstoffatome enthält, wie Alkohole, Mercaptane und Amine. Das konjugierte Dien und der Katalysator werden vorzugsweise über die ganze Reaktionszeit zugesetzt. Geeignete Lösungsmittel sind Ketone, Ester, Äther, wie z. B. Aceton, Methyläthylketon, Cyclohexanon, Äthylacetat, Butylacetat, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dipropyläther, Dibutyläther, Dimethyläther von Äthylenglycol oder Dimethyläther von Diäthylenglycol. Die polaren Lösungsmittel werden im allgemeinen bevorzugt, da sie die gebräuchlichen Lösungsmittel für Copolymerisate sowie für Monomere sind und eine homogene Phase über die ganze

Reaktionsdauer aufrechterhalten.

Das Salz des Copolymerisates wird hergestellt durch Umsetzen einer organischen oder anorganischen Base mit dem Polymerisat, das als Säure oder, in gewissen Fällen, als Anhydrid vorliegt. Die bevorzugten Basen, die zur Herstellung des Salzes verwendet werden, sind Alkalimetallhydroxyde, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd, basische Alkalimetallverbindungen, wie Natriumoxyd, Kaliumbicarbonat, Natriumcarbonat usw., Ammoniumhydroxyd oder wasserförmiges Ammoniak und Amine, z. B. Alkanolamine. Partialsalze (z. B. wenn 10 bis 100 % einer stöchiometrischen Menge der Base dem in Säureform vorliegenden Polymerisat zugegeben werden) sind ebenfalls als Antiredepositionsmittel gemäß dieser Erfindung geeignet. Die Detergent-Zusammensetzungen dieser Erfindung können auch hergestellt werden, indem das Copolymerisat in der sauren oder Anhydridform einer Detergentzusammensetzung, welche basische Salze enthält, zugegeben wird. Die Antiredepositionsmittel werden so durch eine Neutralisationsreaktion in situ gebildet.

Die spezifischen Detergentien, denen die Antiredepositionsmittel dieser Erfindung eingearbeitet werden können, umfassen Verbindungen, wie Alkylarylsulfonate, Alkyl-Äthylenoxyd-Äthersulfate, Alkylsulfate und

äthoxylierte Alkoholsulfate. Die Detergentien sind jedoch relativ unwesentlich, und die Erfindung ist nicht auf irgendein gegebenes Detergent beschränkt.

Als ein Beispiel zur Herstellung des Antiredepositions-  
mittels, <sup>ein</sup> bestimmtes Copolymerisat, d.h. ein Malein-  
säureanhydrid-Butadien-Copolymerisat, <sup>wurde</sup> wie folgt  
hergestellt: 0,153 Mol, 15 g, Maleinsäureanhydrid wurden  
in einen 100 ml-Dreihalskolben, der mit einem magnetischen  
Rührer, einem Gaseinleitungsrohr, einem Kühler und einem  
Thermometer versehen war, zusammen mit 13 ml per-  
oxydfreiem Dioxan gegeben. 0,25 g Benzoylperoxyd wurden  
zugefügt. Nach 5 Minuten langem Rühren wurden 0,153 Mol,  
7,7 g, Butadien zugefügt, indem es durch das Glasrohr  
unter die Oberfläche destilliert wurde. Nach einer  
Induktionsperiode von 8 Minuten wurde die Reaktion stark  
exotherm, und ein Anstieg der Viskosität wurde festge-  
stellt. Das Maleinsäureanhydrid-Butadien-Copolymerisat  
(2 g) wurden durch Fällung mit Benzol isoliert. Das  
er-Copolymerisat/weichte bei etwa 140 °C und war in Dimethyl-  
formamid und Aceton löslich. Das Produkt wurde hydrolysiert  
und reagierte mit einer stöchiometrischen Menge von  
Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Ammoniumsalzes.

Wie weiter vorn erwähnt, beruht die Bewertung eines  
Antiredepositionsmittels in fast allen Fällen auf

Reflektionsmessungen zur Bestimmung der Menge Schmutz auf einem gegebenen Stoff nach einem oder mehreren Waschzyklen. Um die Eignung der Antiredepositionsmittel der vorliegenden Erfindung zu zeigen, wurden Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid und konjugiertem Dien mit Carboxymethylzellulose in einem Standard-Alkylarylsulfonat-Detergent und mit "Tide", einem im Handel erhältlichen anionischen Detergent, einem Hochleistungswaschmittel, verglichen. In den unten gebrachten Beispielen wurde das Salz des Maleinsäureanhydrid-Butadien-Copolymerisats in ein Detergent eingearbeitet und mit dem gleichen Detergent verglichen, das Carboxymethylzellulose enthielt, und diese beiden im Labor hergestellten Detergentien wurden wiederum mit "Tide" als Standard verglichen. Der Stoff wurde in vier getrennten Waschzyklen gewaschen. In den Beispielen wurden die Waschmaschinen mit fünf normal beschmutzten Tüchern, fünf stark beschmutzten Gasthaus-Handtüchern, 18 15 x 15 cm großen sauberen weißen India-Faser-Gewebetüchern (Indian Head fabrik swatches) und einem Becher des betreffenden Detergent beschickt. Jede Maschinenfüllung wurde zwischen den Waschzyklen in separaten Trocknern getrocknet. Nach dem Trocknen wurde eines der normal beschmutzten Tücher sowie drei India-Faser-Tücher aus jeder Maschine zu Reflektionsmessungen nach jedem Waschzyklus herausgenommen. Das Detergent sowie



die aktiven Bestandteile des flüssigen Detergents wurden in solchen Mengen eingesetzt, daß sie, bezogen auf das Gewicht, mit der Menge "Tide" übereinstimmten. Die besonderen verschmutzenden Mittel, die in diesen Beispielen benutzt wurden, waren übliche stark beschmutzte Gaststätten-Handtücher und Standardbeschmutzte Baumwolltücher von der United States Testing Co. Die verwendeten Zusammensetzungen sowie die Reflektionsmessungen nach jedem Waschzyklus sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Die Zusammensetzungen, die in den Kolonnen A, B und C aufgeführt sind, die das Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat enthielten, waren klar und wärmebeständig, beim Stehen trat keine Phasentrennung auf. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Zusammensetzungen A, B und C so hergestellt wurden, daß sie einen hohen Feststoffgehalt hatten (50 % +), was bei Verwendung von Carboxymethylzellulose nicht gemacht werden kann. Es ist außerdem in Kolonne B zu beachten, daß das Amid, das in den meisten im Handel befindlichen Zusammensetzungen ionischer Detergentien enthalten ist, in dieser Zusammensetzung nicht notwendig ist.

- 9 -

TABELLE

	A 270 ml 5 g	B 270 ml -----	C 270 ml -----	D 270 ml -----
Wasser				
Carboxymethylzellulose 7L				
NH <sub>4</sub> -Salz des Maleinsäureanhydrid- Butadien-Copolymerisats IV 0,25* (10 % Feststoffe)	-----	5 g	-----	5 g
NH <sub>4</sub> -Salz des Maleinsäureanhydrid- Butadien-Copolymerisats IV 0,58* (20 % Feststoffe)	-----	-----	5 g	-----
Propylenglycol	10 g	10 g	10 g	10 g
Tetrakaliumpyrophosphat	180 g	180 g	180 g	180 g
Na-Xylolsulfonat, 40 %-ig	190 g	190 g	190 g	190 g
Na-Alkylbenzolsulfonat, 60 %-ig	266 g	266 g	266 g	266 g
Kokosnuß-Diäthanolamid	40 g	40 g	40 g	-----
Na-Silikat	50 g	50 g	50 g	50 g
Optischer Aufheller (Sandoz TH-10)	0,3 g	0,3 g	0,3 g	0,3 g
Aussehen nach 2 Stunden	wolkig und getrennte Phasen	klar und eine Phase	klar und eine Phase	klar und eine Phase
Feststoffe ( % )	50,5	50,5	50,5	47,2

Die Tücher aus jedem Waschzyklus wurden der Reflektionsmessung, wie beschrieben, unterworfen.

909847/1016

TABELLE (Fortsetzung)

Indialasertücher

Waschmittel

"Tide"

A  
CMC

B  
IV.25

C  
IV.58

D  
IV.25

Waschzyklus 1  
2  
3  
4

87,94  
88,46  
88,48  
88,57

88,38  
89,57  
88,70  
86,71

88,49  
88,27  
87,78  
83,47

87,44  
88,01  
87,29  
84,95

normal beschmutzt - Bestimmung der Reinigungskraft

Waschmittel

1

A  
33,65  
34,09  
28,52  
34,71

B  
30,65  
32,61  
28,73  
30,02

C  
33,89  
29,97  
30,07  
32,60

D  
32,91  
31,84  
32,79  
34,51

Waschzyklus 1  
2  
3  
4

30,58  
28,65  
28,87  
29,81

\* Inherente Viskosität des Copolymerisats - 0,2 g dl/c in Dimethylformamid bei 25 °C bestimmt.

Aus der vorstehenden Beschreibung ergibt sich für den Fachmann, daß die Erfindung in Verbindung mit bestimmten spezifischen Detergent-Zusammensetzungen beschrieben wurde, diese aber nur zur Veranschaulichung dienen. Die Erfindung ist nicht hierauf beschränkt.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Detergent-Zusammensetzung zum Reinigen waschbarer Textilien, gekennzeichnet durch einen Gehalt von etwa 95 bis 99,75 % eines Detergents und etwa 0,25 bis etwa 5 % eines Salzes eines Copolymerisates von Maleinsäureanhydrid und einem Dien mit konjugierter Doppelbindung.
2. Detergent-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dienkomponente des Copolymerisat-Salzes Butadien oder Isopren ist.
3. Detergent-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat-Salz durch Umsetzung des Copolymerisates in der Säureform mit einer basischen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallhydroxyden, Alkalimetalloxyden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallbicarbonaten, Ammoniak, substituiertem Aminoammoniumhydroxyd, substituiertem Ammoniumhydroxyd, erhalten worden ist.
4. Detergent-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine klare, aus einer einzigen Phase bestehende Flüssigkeit ist.

5. D tergent-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisatsalz durch Umsetzung des Copolymerisates in der Säureform mit Ammoniak erhalten worden ist.
6. Verfahren zur Verhütung des Wiederausfallens von Schmutz während des Waschens von Textilien mit einem Detergent, dadurch gekennzeichnet, daß dem Detergent etwa 0,25 bis etwa 5 % eines Salzes eines Copolymerisats von Maleinsäureanhydrid und einem Dien mit konjugierter Doppelbindung zugesetzt werden, und das mit dem Copolymerisat-Salz versetzte Detergent bei einem Waschzyklus während der Reinigung des Textilgutes zugegeben wird.